

(11)Publication number : 01-131220
(43)Date of publication of application : 24.05.1989

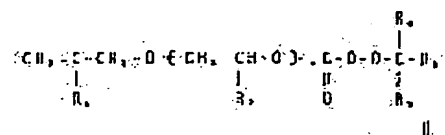
```

C08F255/02
// (C08F255/02
C08F220:26
C08F212:08 )
(C08F255/02
C08F220:26
C08F218:08 )
(C08F255/02
C08F220:26
C08F220:44 )
(C08F255/02
C08F220:26
C08F220:12 )

```

(72)Inventor : MORIYA YASUO
SUZUKI SHINKICHI
GOTO HIROSHI

Priority number : 62 21127	Priority date : 31.01.1987	Priority country : JP
62114021	11.05.1987	
62199612	10.08.1987	JP
62199615	10.08.1987	
62199618	10.08.1987	JP
		JP
		JP

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \text{H}_2 \\ & & & & & & | \\ \text{CH}_2 = & \text{C} - & \text{C} - & \text{O} - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{O} \\ & | & | & & | & || & | \\ & \text{H}_2 & \text{O} & & \text{H}_2 & \text{O} & \text{H}_2 \\ & & & & & & | \\ & & & & & & \text{H}_2 \end{array}$$


⑫ 公開特許公報(A)

平1-131220

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月24日

C 08 F 255/02

MQG

7731-4J ※

審査請求 未請求 請求項の数 26 (全33頁)

⑮ 発明の名称 グラフト化前駆体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-19060

⑰ 出 願 昭63(1988)1月29日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)1月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-21127

㉑ 昭62(1987)5月11日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭62-114021

㉔ 昭62(1987)8月10日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 昭62-199612

㉗ 昭62(1987)8月10日 ㉘ 日本(JP) ㉙ 特願 昭62-199615

㉚ 昭62(1987)8月10日 ㉛ 日本(JP) ㉜ 特願 昭62-199618

㉝ 発 明 者 森 屋 泰 夫 愛知県知多郡武豊町字西門8-3

㉞ 発 明 者 鈴 木 信 吉 愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34

㉟ 発 明 者 後 藤 浩 愛知県知多郡武豊町字迎戸105

㊱ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

㊲ 代 理 人 弁理士 浅野 豊司

最終頁に続く

明 細 書

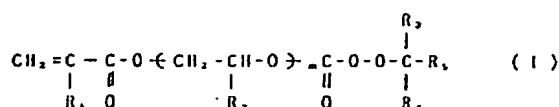
前記一般式(Ⅰ)はラジカル(共)重合性有機過酸化物を示し、式

1 発明の名称

グラフト化前駆体及びその製造方法

2 特許請求の範囲

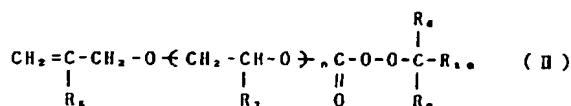
1. エチレン系(共)重合体100重量部において、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、(メタ)アクリロニトリル及びビニルエステル単量体からなる群から選ばれた1種又は2種以上のビニル単量体5~400重量部と、下記一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表わされるラジカル(共)重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を上記ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部とを共重合せしめて得られ、エチレン系(共)重合体が20~95重量%及びビニル共重合体が80~5重量%であつて、そのビニル共重合体が0.01~0.73重量%の活性酸素を含有するものであるグラフト化前駆体。



で表わされる。

(式中、R₁は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、R₂は水素原子又はメチル基、R₃及びR₄はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R₅は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示す、mは1又は2である。)

また、前記一般式(Ⅱ)はラジカル(共)重合性有機過酸化物を示し、式



で表わされる。

(式中、 R_1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 及び R_4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R_5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0, 1又は2である。)

2. エチレン系重合体が出度0.910～0.935 g/cm³の低密度エチレン重合体である請求項1記載のグラフト化前駆体。

3. エチレン系共重合体がエチレンと(メタ)アクリル酸グリシジルとを共重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である請求項1記載のグラフト化前駆体。

4. エチレン系共重合体が出度60～99.5重量%と(メタ)アクリル酸グリシジル0.5～4.0重量%とを共重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である請求項1記載のグラフト化前駆体。

れるビニル単量体のうち50重量%以上がビニル芳香族単量体からなる請求項1記載のグラフト化前駆体。

13. エチレン系(共)重合体中において重合されるビニル単量体のうち50重量%以上が(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる請求項1記載のグラフト化前駆体。

14. エチレン系(共)重合体100重量部を水に懸濁せしめ、これに対し、別にビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、(メタ)アクリロニトリル及びビニルエステル単量体からなる群から選ばれた1種又は2種以上のビニル単量体5～400重量部に、下記一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表わされるラジカル(共)重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を上記ビニル単量体100重量部に対して0.1～10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であるラジカル重合開始剤を上記ビニル単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重

5. エチレン系共重合体が出度エチレンと(メタ)アクリル酸エステルからなる請求項1記載のグラフト化前駆体。

6. エチレン系共重合体が出度エチレン50～99重量%と(メタ)アクリル酸エステル50～1重量%からなる請求項1記載のグラフト化前駆体。

7. エチレン系共重合体が出度エチレンとビニルエステルからなる請求項1記載のグラフト化前駆体。

8. ビニルエステルが酢酸ビニルである請求項7記載のグラフト化前駆体。

9. エチレン系共重合体が出度エチレン50～99重量%とビニルエステル50～1重量%からなる請求項1記載のグラフト化前駆体。

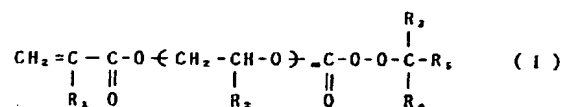
10. エチレン系共重合体が出度エチレン-プロピレン共重合ゴムである請求項1記載のグラフト化前駆体。

11. エチレン系共重合体が出度エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムである請求項1記載のグラフト化前駆体。

12. エチレン系(共)重合体中において重合さ

量部とを溶解せしめた溶液を加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をエチレン系(共)重合体に含浸せしめ、さらに遊離のビニル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の含有量が初めの50重量%未満となったとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物とをエチレン系(共)重合体中において共重合せしめることからなるグラフト化前駆体の製造方法。

前記一般式(Ⅰ)は、ラジカル(共)重合性有機過酸化物を示し、式

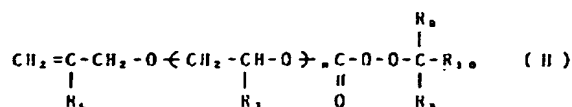


で表わされる。

(式中、 R_1 は水素原子又は炭素数1～2のアル

キル基、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 及び R_4 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R_5 は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。 m は 1 又は 2 である。）

また、前記一般式 (II) は、ラジカル (共) 重合性有機過酸化物を示し、式



で表わされる。

(式中、 R_2 は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基、 R_3 は水素原子又はメチル基、 R_4 及び R_5 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R_6 は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。 n は 0、1 又は 2 である。)

15. エチレン系重合体が密度 0.910～0.

935 g/cm³ の低密度エチレン重合体である請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

16. エチレン系共重合体がエチレンと (メタ) アクリル酸グリシジルとを共重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

17. エチレン系共重合体がエチレン 60～99.5 重量%と (メタ) アクリル酸グリシジル 0.5～40 重量%とを共重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

18. エチレン系共重合体がエチレンと (メタ) アクリル酸エステルからなる請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

19. エチレン系共重合体がエチレン 50～99 重量%と (メタ) アクリル酸エステル 50～1 重量%からなる請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

20. エチレン系共重合体がエチレンとビニルエステルからなる請求項 14 記載のグラフト化前駆

体の製造方法。

21. ビニルエステルが酢酸ビニルである請求項 20 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

22. エチレン系共重合体がエチレン 50～99 重量%とビニルエステル 50～1 重量%からなる請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

23. エチレン系共重合体がエチレン-プロピレン共重合ゴムである請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

24. エチレン系共重合体がエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムである請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

25. エチレン系 (共) 重合体中において重合されるビニル単量体のうち 50 重量%以上がビニル芳香族単量体からなる請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

26. エチレン系 (共) 重合体中において重合されるビニル単量体のうち 50 重量%以上が (メタ) アクリル酸エステル単量体からなる請求項 14 記載のグラフト化前駆体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、接着剤、被覆剤、改質剤、ミクロ分散助剤あるいはポリマーアロイ化剤、機能性成形体材料、高分子相溶化剤等として有用な、高いグラフト効率を得ることが可能なグラフト化前駆体及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来から、エチレン系 (共) 重合体は、優れた性質を有するために広く使用され、またその改質や新しい用途への応用もなされている。

エチレン系 (共) 重合体として、例えば、低密度エチレン重合体は、成形性や成形品の物理的、化学的性質が良好であることから成形材料としても用いられてきた。

この成形材料としての低密度エチレン重合体の剛性、寸法安定性、印刷性等を向上させるため、低密度エチレン重合体にビニル重合体例えばポリスチレン等をブレンドすることが行なわれている。

また、エポキシ基含有エチレン共重合体は、その極性のため、金属とプラスチック素材との接着剤として良好な接着力を示すことがよく知られている。

さらに、その弾性的性質及び反応性を有することから、縮合系重合体、特にエンジニアリングプラスチックと反応させ、耐衝撃性改良剤としての応用もなされている。

また、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体や α -オレフィン-ビニルエステル共重合体は、優れた柔軟性、耐候性、耐衝撃性を有するため、成形材料として広く使用され、 α -オレフィン-ビニルエステル共重合体はさらにホットメルト接着剤にも広く使用されている。

また、両共重合体も近年エンジニアリングプラスチックの耐衝撃性改良剤としての使用も試みられている。

さらに、エチレン-プロピレン共重合ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムは、優れたゴム弾性、柔軟性、耐寒性、耐候性を有する

と反応しない基材に対しては、十分な接着力が得られなかつたり、基材に対する分散力が低く十分な耐衝撃性が得られなかった。

そこで、エンジニアリングプラスチックとの相溶性を増加させる試みがなされている。

例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体や α -オレフィン-ビニルエステル共重合体の(メタ)アクリル酸エステルやビニルエステルの比率を増大させることによってエンジニアリングプラスチックとの相溶性を増す試みである。またさらに前記共重合体にエポキシ基、カルボキシル基、鹼無水物基等の官能基を導入し、エンジニアリングプラスチック、特に縮合系エンジニアリングプラスチックの残存官能基との反応を行い、相溶性を高め耐衝撃性改良効果の向上をはかることも試みられている。

一方、他樹脂への相溶性を向上させるには、1つの分子中に、他樹脂との相溶性の高い重合体と機能を有する重合体を化学的に結合させたグラフト共重合体が好ましいことは公知である。

ため、主にゴム材料として広く使用され、やはり近年エンジニアリングプラスチックの耐衝撃性改良剤としても使用が試みられている。

しかしながら、エチレン(共)重合体とビニル重合体とのブレンドは、一般に相溶性が不良であるため、ビニル重合体を10重量%以上配合することは行なわれておらず、通常は0.2~5重量%のビニル重合体がブレンドされていたにすぎなかった。

このような少量のビニル重合体をブレンドした場合でも、ブレンド物は両樹脂の相溶性の悪さから耐衝撃性が低下し、また外観が悪化しがちであった。

また、エチレン系共重合体をエンジニアリングプラスチックの耐衝撃性改良剤としても使用する場合には、相溶性や分散性が低く十分な耐衝撃性の改良効果が得られず問題となっていた。

例えば、エポキシ基含有エチレン共重合体の場合には、その応用範囲がエポキシ基と反応する基材に限られ、例えばビニル系重合体等エポキシ基

一般にエチレン(共)重合体にビニル重合体をグラフト結合させる方法として、電離性放射線を照射してエチレン(共)重合体にビニル重合体、例えばスチレン系重合体をグラフト重合させたエチレン(共)重合体が提案されており、この方法はビニル重合体をエチレン(共)重合体に均一に分散させるのにかなりの効果を示している。

さらに、他の公知の方法としては、キシレンあるいはトルエン等の溶媒を利用した溶液グラフト重合法があり、また乳化グラフト重合法もある。

また、エチレン(共)重合体粒子にビニル単量体を含浸させて、水性懸濁系で重合させることも提案されている(特公昭58-51010号公報、特公昭58-53003号公報)。この方法によれば、重合を完了した樹脂組成物は、均一にビニル重合体がブレンドされており、これ以外の方法に比べて好ましい結果をもたらしている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、エチレン(共)重合体にビニル重合体をグラフト結合させる従来の方法は、次の

ような問題がある。

即ち、電離性放射線を照射する方法は、放射線グラフト重合法という特殊な方法によるため、経済性に問題があつて実用化が困難である。

また、この方法では導入するビニル単量体量の限界があり好ましくない。

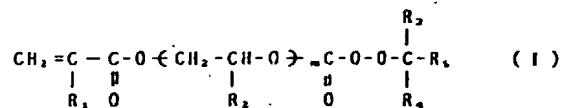
次に、溶液グラフト重合法は、エチレン（共）重合体の溶解度の点から、多量の溶媒中に希釈された状態で重合が行なわれるため、ビニル単量体、重合開始剤及びエチレン（共）重合体の相互間の接触の機会が少なく、一般的にビニル単量体の反応効率が低いという欠点を有する上に、溶媒回収等の後処理工程が煩雑なため、経済的に不利である。

さらに、乳化グラフト重合法もあるが、この場合は、反応がエチレン（共）重合体粒子の表面反応のみに限定されるため、生成物の均質性が劣るという欠点を有する。

また水性懸濁系での重合法は、この方法で得られた樹脂組成物のグラフト効率が低いため二次加

なる罪から選ばれた1種又は2種以上のビニル単量体5～400重量部と、下記一般式（Ⅰ）又は（Ⅱ）で表わされるラジカル（共）重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を上記ビニル単量体100重量部に対して0.1～10重量部とを共重合せしめて得られ、エチレン系（共）重合体が20～95重量%及びビニル共重合体が80～5重量%であつて、そのビニル共重合体が0.01～0.73重量%の活性酸素を含有するグラフト化前駆体である。

この一般式（Ⅰ）で表わされるラジカル（共）重合性有機過酸化物とは、式



で示される。

（式中、 R_1 は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 及び R_4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R_5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1又は2である。）

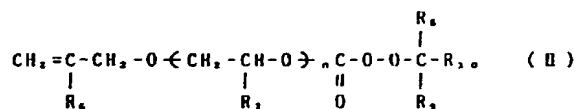
工による加熱あるいは溶剤との接触によつて、重合完了時に均一に分散していたビニル重合体粒子の二次的凝集が起こりやすく、得られた樹脂組成物をマイクロ分散助剤、ポリマーアロイ化剤、高分子相溶化剤として使用する際に問題となつていた。
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、これら従来のエチレン（共）重合体とビニル重合体とのグラフト効率を高めることを目的として鋭意研究した結果、特定のラジカル（共）重合性有機過酸化物とビニル単量体との両者を、特定のエチレン（共）重合体中で共重合せしめた樹脂組成物が、グラフト化前駆体としてグラフト効率を飛躍的に高め得ること、及びその製造に当たつては、水性懸濁系で行なうのが最適であることを見だし、本発明を完成させるに至つた。

すなわち、第1の発明は、エチレン系（共）重合体100重量部中において、ビニル芳香族単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体、（メタ）アクリロニトリル及びビニルエステル単量体から

は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 m は1又は2である。）

また、一般式（Ⅱ）で表わされるラジカル（共）重合性有機過酸化物とは、式



で示される。

（式中、 R_1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 R_2 は水素原子又はメチル基、 R_3 及び R_4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R_5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1又は2である。）

さらに、第2の発明は、エチレン系（共）重合体100重量部を水に懸濁せしめ、これに対し、別にビニル芳香族単量体、（メタ）アクリル酸エ

ステル単量体、(メタ)アクリロニトリル及びビニルエステル単量体からなる群より選ばれた1種又は2種以上のビニル単量体5～400重量部に、前記第1の発明と同様の一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表わされるラジカル(共)重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を上記ビニル単量体100重量部に対して0.1～10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であるラジカル重合開始剤を上記ビニル単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部とを溶解せしめた溶液を加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をエチレン系(共)重合体に含浸せしめ、さらに遊離のビニル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の含有量が初めの50重量%未満となったとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物とをエチ

レン系(共)重合体中において共重合せしめることからなるグラフト化前駆体の製造方法である。

本発明で用いられるエチレン系(共)重合体としては、例えば低密度エチレン重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸グリシジルとを共重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸エステルとからなるエチレン系共重合体、エチレンとビニルエステルとからなるエチレン系共重合体、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエチレン共重合ゴム等である。

本発明で用いられる低密度エチレン重合体は、密度が0.910～0.935g/cm³のもので、具体的には、高圧重合法で得られるエチレン単独重合体、エチレンと密度調整のための α -オレフィン例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等との共重合体を挙げることができる。

この低密度エチレン重合体の形状は、粒径1～5mmのペレット状でもよいし、またパウダー状でもよい。これらは、グラフト化前駆体中における

る低密度エチレン重合体の配合割合によつて使い分けることが好ましい。例えば、グラフト化前駆体中の低密度エチレン重合体が50重量%以上である場合は、ペレット状のものの使用が好ましいし、50重量%未満であると、パウダー状のものが好ましい。

本発明で用いられるエポキシ基含有エチレン共重合体は、エチレンと(メタ)アクリル酸グリシジルの共重合させたものである。

(メタ)アクリル酸グリシジルの共重合比率は、0.5～40重量%、好ましくは2～20重量%である。共重合量が0.5重量%未満の場合、耐衝撃性向上剤として使用したとき、その効果が十分でない。また40重量%を超えた場合、溶融時の流動性が低下して好ましくない。

また、(メタ)アクリル酸グリシジルの共重合比率が40重量%未満の場合、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸エステル単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル単量体、

ビニルエーテル単量体、(メタ)アクリロニトリル、ビニル芳香族単量体、一酸化炭素などを1種以上共重合させることも可能であり、これらは本発明に含まれる。

エポキシ基含有エチレン共重合体は、具体的には、例えばエチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸エチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/一酸化炭素/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/アクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。中でも好ましいのはエチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体である。

これらのエポキシ基含有エチレン共重合体は、混合して使用することもできる。

またエポキシ基含有エチレン共重合体の形状は、粒径0.1～5mm程度のパウダー又はペレット状であることが好ましい。これらは、グラフト化前駆体中におけるエポキシ基含有エチレン共重合

体の配合割合によつて使い分けることが好ましい。

粒径が過度に大きいと重合時の分散が困難であるばかりでなく、ビニル単量体等の含浸時間が長くなる欠点がある。

本発明で用いられるエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体とは、具体的には、エチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ブチル共重合体が挙げられる。好ましくはエチレン-アクリル酸エチル共重合体である。

エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体中、(メタ)アクリル酸エステルの共重合比率は1~50重量%、好ましくは2~40重量%である。共重合比率が1重量%未満の場合、耐衝撃性向上剤として使用したとき、その効果が十分でない。また50重量%を超えた場合、成形性が低下し、好ましくない。

また、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の形状や配合割合は、前記エポキシ系含

5~90であるエチレン-プロピレン共重合ゴム及びエチレン含有量が40~80重量%で、プロピレンが60~20重量%であり、エチリデンノルボルネン；1,4-ヘキサジエン；ジシクロペンタジエン等を非共役ジエン成分として三元共重合したゴムであつて、前記ジエンの含有量がヨウ素化で4~30であり、またムーニー粘度が15~120であるものが適当である。

なお、ムーニー粘度は、JIS K 6300 (100℃)で求めた値である。

これらのエチレン-プロピレン共重合ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムは、混合して使用することもできる。

ビニル単量体の含浸を容易にし、かつ懸濁重合時の凝集を防ぐため、エチレン-プロピレン共重合ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム粒子は粒径分布が狭く、かつ平均粒径2~8mm程度のペレットであることが好ましい。粒径が過度に大きいと、重合時の分散が困難なばかりでなく、ビニル単量体の含浸速度が遅くなって反

有エチレン共重合体と同様である。

本発明で用いられるエチレン-ビニルエステル共重合体とは、エチレンと、例えばプロピオン酸ビニル；酢酸ビニル；カプロン酸ビニル；カプリル酸ビニル；ラウリン酸ビニル；ステアリン酸ビニル；トリフルオル酢酸ビニル等のビニルエステル単量体の1種以上とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させたものであり、好ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合体である。

エチレン-ビニルエステル共重合体中、ビニルエステル単量体の共重合比率は前記エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体中の(メタ)アクリル酸エステルの共重合比率と同様である。

またエチレン-ビニルエステル共重合体の形状や配合割合も、前記エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体と同様である。

本発明で用いられるエチレン-プロピレン共重合ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムは、エチレン含有量が40~80重量%でプロピレンが60~20重量%、ムーニー粘度が1

応時間が長くなる欠点がある。

本発明において使用されるビニル単量体は、具体的には、ビニル芳香族単量体、例えば、スチレン；核置換スチレン例えばメチルスチレン；ジメチルスチレン；エチルスチレン；イソプロピルスチレン；クロルスチレン； α -置換スチレン例えば α -メチルスチレン； α -エチルスチレン；(メタ)アクリル酸エステル単量体、例えば(メタ)アクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル；(メタ)アクリロニトリル；ビニルエステル単量体、例えばプロピオン酸ビニル；酢酸ビニル；カプロン酸ビニル；カプリル酸ビニル；ラウリン酸ビニル；ステアリン酸ビニル；トリフルオル酢酸ビニル等が挙げられる。

また、ハロゲン化ビニルないしビニリデン（特に、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾール、アクリルアミド、メタクリルアミド、無水マレイン酸、その他も使用することができ、単独で又は2種以上を混合して用いられる。

これらのうち、好ましいのはビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体である。

これらを特にエンジニアリングプラスチックの耐衝撃性改良剤として使用する場合、ビニル芳香族単量体又は(メタ)アクリル酸エステル単量体を50重量%以上含む混合物を(共)重合せしめたものが好ましい。その理由は、エンジニアリングプラスチックに対する相溶性が良好なためである。

また特に親水性又は固体のビニル単量体は、油性単量体中に溶解して使用するのが好ましい。

ビニル単量体の量は、エチレン系(共)重合体100重量部に対して5~400重量部、好ましくは10~200重量部である。

この量が5重量部未満であると、グラフト化反応後のグラフト体が、グラフト効率は高いにもかかわらず、グラフト体としての性能を発現しにくくなり好ましくない。

また、この量が400重量部を超えると、ビニル単量体、一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表されるラ

ジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤のうち、エチレン系(共)体に含まれないものが50重量%以上となりやすく、遊離のビニル系単独重合体の量が増大するため好ましくない。

特公昭58-51010号公報あるいは特公昭58-53003号公報によると、水性懸濁重合法においては、この遊離のビニル系単量体が20重量%未満であることが必要であるとされている。

しかしながら、本発明においては、生成するグラフト化前駆体は、そのビニル系重合体分子内にペルオキシ基を有し、グラフト化能を有しているため、遊離のビニル単量体、一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表されるラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の合計量が20重量%以上であっても50重量%未満でさえあれば、十分に優れたグラフト化能を示すことができる。

本発明で使用するラジカル(共)重合性有機過酸化物は、前記一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表される化合物である。

具体的には、一般式(Ⅰ)で表される化合物として、 α -ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； α -アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； α -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； α -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； α -アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； α -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； α -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； α -ブチルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -アミルペル

オキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -アミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； α -ブチルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート； α -アミルペルオキシアクリロイロキシイソプロピル

カーボネート； ϵ -ヘキシルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート；クミルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート； p -イソプロピルクミルベルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -ヘキシルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート；クミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート； p -イソプロピルクミルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

さらに、一般式(II)で表される化合物としては、 ϵ -ブチルベルオキシアリルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシアリルカーボネート； ϵ -

ヘキシルベルオキシアリルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシアリルカーボネート； p -メンタンベルオキシアリルカーボネート；クミルベルオキシアリルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシメタリルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシメタリルカーボネート； ϵ -ヘキシルベルオキシメタリルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルベルオキシメタリルカーボネート； p -メンタンベルオキシメタリルカーボネート；クミルベルオキシメタリルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシアリロキシエチルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシアリロキシエチルカーボネート； ϵ -ヘキシルベルオキシアリロキシエチルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシメタリロキシエチルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシメタリロキシエチルカーボネート； ϵ -ヘキシルベルオキシメタリロキシエチルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -

ヘキシルベルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -アミルベルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート； ϵ -ヘキシルベルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

中でも好ましくは、 ϵ -ブチルベルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシアリルカーボネート； ϵ -ブチルベルオキシメタリルカーボネートである。

このラジカル(共)重合性有機過酸化物の使用量は、ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部である。

使用量が0.1重量部未満であると、生成する本発明のグラフト化前駆体の有する活性酸素量が少なく、十分なグラフト化能を発揮することが困難となり好ましくない。

また、10重量部を超えると、重合中にラジカ

ル(共)重合性有機過酸化物が誘発分解を受け、重合完了時点でグラフト化前駆体中に多量のゲルが発生したり、さらにグラフト化前駆体のグラフト化能は高まるものの、同時にゲル生成能も増大したりするため好ましくない。

本発明で使用されるラジカル重合開始剤は、10時間の半減期を得るための分解温度(以下10時間半減期温度という)が40~90℃、好ましくは50~75℃のものである。なぜならば、本発明における重合は、使用されるラジカル(共)重合性有機過酸化物が全く分解しない条件で行われなければならない。一方ラジカル(共)重合性有機過酸化物そのものの10時間半減期温度は90~110℃であるため、重合温度としては110℃以下とせざるを得ないからである。

ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度が90℃を超えると、重合温度が高くなり、ラジカル(共)重合性有機過酸化物が重合中に分解する可能性が生じ好ましくない。また、40℃未満であると、エチレン系(共)重合体にビニル単量体が

含浸する過程において重合が開始され、生成するグラフト化前駆体の不均一性をもたらすため好ましくない。ここで、10時間半減期温度とは、ベンゼン1リットル中に重合開始剤を0.1モル添加しある温度で10時間経過したとき、重合開始剤の分解率が50%となる温度をいう。

このようなラジカル重合開始剤としては、具体的には、例えば、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート(40.5℃)；ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート(40.5℃)；ジミリスチルペルオキシジカーボネート(40.9℃)；ジ(2-エトキシエチル)ペルオキシジカーボネート(43.4℃)；ジ(メトキシイソプロピル)ペルオキシジカーボネート(43.5℃)；ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート(43.5℃)；t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート(44.7℃)；ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート(46.5℃)；t-ブチルペルオキシネオデカノエート(46.5℃)；t-ヘキシルペルオ

キシネオヘキサノエート(51.3℃)；t-ブチルペルオキシネオヘキサノエート(53℃)；2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド(53℃)；t-ヘキシルペルオキシピバレート(53.2℃)；t-ブチルペルオキシピバレート(55℃)；3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド(59.5℃)；オクタノイルペルオキシド(62℃)；ラウロイルペルオキシド(62℃)；クミルペルオキシオクトエート(65.1℃)；アセチルペルオキシド(68℃)；t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート(72.5℃)；m-トルオイルペルオキシド(73℃)；ベンゾイルペルオキシド(74℃)；t-ブチルペルオキシイソブチレート(78℃)；1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(90℃)等を挙げることができる(カッコ内は10時間半減期温度を表す)。

ラジカル重合開始剤の使用量は、ビニル単量体とラジカル(共)重合性有機過酸化物との合計1

00重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2.5重量部である。この使用量が0.01重量部未満であると、ビニル単量体及びラジカル(共)重合性有機過酸化物の重合が完全に行われず好ましくない。また、5重量部を超えると、重合中にエチレン系(共)重合体の分子間架橋が起こりやすくなったり、さらにラジカル(共)重合性有機過酸化物が誘発分解を受けやすくなるので好ましくない。

本発明における重合は、一般に行われている水性懸濁重合法により行われる。従って、エチレン系(共)重合体と、これとは別に調整したラジカル重合開始剤とラジカル(共)重合性有機過酸化物とを予めビニル単量体に溶解させた溶液とを、水性懸濁重合に使用され得る懸濁剤、例えば水溶性重合体すなわちポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロースその他等、あるいは難水溶性無機物質例えばリン酸カルシウム、酸化マグネシウムその他等の存在下の水中で攪はん分散させる。

この場合の水性懸濁液の濃度は任意であるが一般に水100重量部に対して反応成分が5~150重量部の割合で行われる。

本発明において、エチレン系(共)重合体に対する前記溶液の含浸は、できるだけ高温で行うことが好ましい。しかしながら、含浸時にラジカル重合開始剤が分解して重合を開始すると、生成するグラフト化前駆体の組成が非常に不均質となるから、一般には使用されるラジカル重合開始剤の10時間半減期温度より、5℃以上低い温度で行うのが好ましい。

また、含浸後の遊離のビニル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の合計量は、初めの全使用量に対して50重量%未満、好ましくは20重量%未満とすべきである。この量が50重量%以上であると、本発明のグラフト化前駆体のグラフト化能が極度に低下するため好ましくない。遊離のビニル単量体、ラジカル(共)重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の量は、水性懸濁液の任意量をサンプリン

グし、これを300メッシュ程度の金網を用いて手早く濾過して、エチレン系（共）重合体と液相とに分離し、液相中のビニル単量体、ラジカル（共）重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の量を測定して算出する。

本発明の重合は、通常30～110℃の温度で行われる。なぜならば、重合中におけるラジカル（共）重合性有機過酸化物の分解を可能なかぎり防止するためである。

この温度が110℃を超えた場合、重合時間が5時間以上になると、ラジカル（共）重合性有機過酸化物の分解量が多くなり好ましくない。重合時間としては、一般に2～20時間が適当である。

また、本発明のグラフト化前駆体は、その中にブレンドされているビニル重合体が、活性酸素量として0.01～0.73重量%を含有していなければならない。

活性酸素量が0.01重量%未満であると、グラフト化前駆体のグラフト化能が極度に低下し好ましくない。また、0.73重量%を超えた場合

、グラフト化の際のゲル生成能が高まり、同様に好ましくない。

なお、この場合の活性酸素量は、本発明のグラフト化前駆体から溶剤抽出によりビニル重合体を抽出し、このビニル重合体の活性酸素量をヨードメトリー法により求めることによって、算出することが可能である。

本発明のグラフト化前駆体をグラフト化させるためには、一般に単に加熱するだけでよい。例えば、押し出し機、射出成形機、ミキサー等により、加熱溶融することによって、高いグラフト効率を有する樹脂組成物が得られる。

【発明の効果】

本発明によるグラフト化前駆体は、加熱するのみで高いグラフト効率を有する樹脂組成物を製造することが可能である。従って、加熱処理された樹脂組成物は、従来の水性懸濁重合法で得られたものに比べて、二次加工によるビニル重合体の凝集が少なくなると考えられ、さらに高分子相溶剤としての効果も高いと期待される。

また、本発明によるグラフト化前駆体の製造方法は、水性懸濁重合法であるので、特別な装置を必要とせず、容易に大量のグラフト化前駆体を製造することが可能である。さらに、従来の製造方法に比べてビニル系重合体を大量に導入することも可能である。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

内容積5ℓのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール25gを溶解させた。この中に、密度0.925g/cm³の低密度エチレン重合体（商品名「スミカセンG-401」、住友化学工業株式会社製、粒径3～4mm）700gを入れ、攪拌して分散させた。別に、ラジカル重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド（商品名「ナイパーB」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度74℃）1.5g、ラジカル（共）重合性有機

過酸化物として α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6gをビニル単量体としてのスチレン300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入攪拌した。

次いで、オートクレーブを60～65℃に昇温し、1時間攪拌することによって、ラジカル重合開始剤及びラジカル（共）重合性有機過酸化物を含むビニル単量体を低密度エチレン重合体中に含浸させた。次いで、遊離のビニル単量体、ラジカル（共）重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の含有量が初めの50重量%未満となつていることを確認した後、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体をプレスによってフィルムにし、赤外線吸収スペクトルの1603cm⁻¹のポリスチレンの特性吸収からスチレン系重合体の含有量を算出したところ、29重量%であった。また、このグラフト化前駆体から、酢酸エチルで室温下7日間の抽出を行ない、スチレン系重合体

溶液を得、それをメタノール中に投入して白色粉末状スチレン系重合体を得た。このスチレン系重合体の活性酸素量をヨードメトリー法により測定した結果、0.13重量%であつた。さらに、このグラフト化前駆体をソックスレー抽出器でキシレンにより抽出したところ、キシレン不溶分は存在しなかつた。

参考例 1

実施例 1 において得たグラフト化前駆体を、ラボプラストミル B-75 型ミキサーを用い 180℃で 10 分間混練して、グラフト化反応を行なつた。このグラフト化反応したものについて、ソックスレー抽出器で、酢酸エチルによりグラフト化していないスチレン系重合体を抽出した結果、全量に対して 3.3 重量%であつた。よつて、スチレン系重合体のグラフト効率は 89 重量%と算出された。また、キシレンによる抽出ではキシレン不溶分が 17.5 重量%であり、さらにこのキシレン不溶分を熱分解ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、低密度エチレン重合体：スチレ

ラフト化前駆体を製造した。

このとき、スチレン系重合体含有量 29 重量%、活性酸素量 0.01 重量%、キシレン不溶分 0 重量%であつた。

この活性酸素量 0.01 重量%ということは、酢酸エチルにより抽出されたジクミルペルオキシドが、再沈殿溶媒であるメタノール・酢酸エチル系溶媒に溶解したことと、重合中に低密度エチレン重合体中に分配したためと思われる。

このグラフト化前駆体を参考例 1 に準じて処理した結果、低密度エチレン重合体とスチレン系重合体とのグラフト効率は 6.7 重量%であり、ジクミルペルオキシドは、ほとんど低密度エチレン重合体の分子間架橋に働いたと考えられる。また、キシレン不溶分は 35 重量%で、その組成は、低密度エチレン重合体：スチレン系重合体が 99.0 重量%：1.0 重量%であつた。なお、グラフト効率算出のときの酢酸エチル可溶分は、28 重量%であつた。

実施例 2

ン系重合体は、79.0 重量%：21.0 重量%であつた。

比較例 1

実施例 1 において、*t*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを使用しないこと以外は、実施例 1 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体について、実施例 1 と同様にスチレン系重合体含有量、活性酸素量、キシレン不溶分を測定したところ、スチレン系重合体含有量 29 重量%、活性酸素量 0 重量%、キシレン不溶分 0 重量%であつた。

さらに、このグラフト化前駆体を用い、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行ない、グラフト効率を求めたところ、グラフト効率は 1 重量%であり、ほとんどグラフト化能はなかつた。

比較例 2

実施例 1 において、*t*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートをジクミルペルオキシドに変えた以外は、実施例 1 に準じてグ

実施例 1 において、スチレン 300 g をメタクリル酸メチル 300 g に変えた以外は、実施例 1 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体について、実施例 1 と同様に分析した結果、メタクリル酸メチル系重合体 26 重量%（赤外線吸収スペクトルによる定量は、1720～1730 cm^{-1} のカルボニル吸収で行なつた）、活性酸素量 0.12 重量%、キシレン不溶分 0 重量%であつた。

参考例 2

参考例 1 に準じて、実施例 2 で得たグラフト化前駆体のグラフト化を行なつた。その結果、グラフト効率は 53 重量%であつた。

比較例 3

内容積 5 l のステンレス製オートクレーブに、純水 2500 g を入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール 25 g を溶解させた。この中に、スチレン 1000 g、ベンゾイルペルオキシド 5 g 及び *t*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート 20 g の混合物を加え、80

～85℃で7時間で重合を完結させ、ペルオキシ基含有スチレン系重合体組成物を得た。

このペルオキシ基含有スチレン系重合体組成物5gをベンゼンに溶解させ、次いでメタノール中に投入することにより、共重合していないペルオキシドを取り除き、ペルオキシ基含有スチレン系重合体を得た。この重合体の活性酸素量は0.13重量%であり、実施例1で得たものとほぼ同一のスチレン系重合体が生成した。

次いで、実施例1で使用した低密度エチレン重合体70重量部と、上記ペルオキシ基含有スチレン系重合体30重量部とを混合し、参考例1に準じてグラフト化反応を行なった。その結果、グラフト効率0重量%、キシレン不溶分23重量%、その不溶分組成すなわち低密度エチレン重合体：スチレン系重合体は、1重量%：99重量%であった。つまり、この場合はグラフト化反応は全く起こらず、スチレン系重合体の分子間架橋反応のみが起こったことになる。

実施例3

る際の抽出溶媒を酢酸エチルからメタノールに変えた以外は、参考例1に準じてグラフト化反応を行なった。その結果、グラフト効率は65重量%であった。

実施例4

実施例1において、ビニル単量体としてスチレン225g、アクリロニトリル75gを用いる以外は、実施例1に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体の組成は、重合終了時の収率（この収率は、形状がペレット状のもののみの収率で、パウダー状のものは、ビニル系単独共重合体であるので除外した）からビニル系共重合体が28重量%であった。また、実施例1に準じて測定したビニル系共重合体の活性酸素量は0.13重量%、キシレン不溶分は1重量%であった。

参考例4

参考例1において、グラフト化前駆体として実施例4で得たものを使用した以外は、参考例1に準じてグラフト化反応を行なった。その結果、グラフト効率は72重量%であった。

実施例1において、スチレン300gを酢酸ビニル300gに、*t*-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート6gを*t*-ブチルペルオキシアリルカーボネート20gに変えた以外は、実施例1に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体をプレスによってフィルム化し、赤外線吸収スペクトルで1720～1730cm⁻¹のカルボニル吸収から定量化し、ポリ酢酸ビニルの含有量を求めたところ、28.5重量%であった。また、このグラフト化前駆体から、メタノールにより室温下7日間でポリ酢酸ビニルを抽出し、さらに石油エーテル中に投入し、ポリ酢酸ビニル粉末を得た。このポリ酢酸ビニルの活性酸素量は0.17重量%、またこのグラフト化前駆体のキシレン不溶分は、1.7重量%であった。

参考例3

参考例1において、グラフト化前駆体として実施例3で得たものを用い、グラフト効率を算出す

実施例5

実施例1において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからラウロイルペルオキシド（商品名「パーロイルL」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度62℃）に変え、それに伴い重合温度を70～75℃、重合時間を9時間とした以外は、実施例1に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体について、その組成はスチレン系重合体29重量%、スチレン系重合体の活性酸素量0.12重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

比較例4

実施例1において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドから*t*-ブチルペルオキシベンゾエート（商品名「パーブチルZ」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度104℃）に変え、それに伴い重合温度を120℃、重合時間を6時間とした以外は、実施例1に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体は、キシレン不溶分94重量%であり、これは、重合中に ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートが分解し、分子間架橋が起こったものと考えられる。
比較例5

実施例1において、含浸温度を90℃に改えた以外は、実施例1に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体は、粒径4～5mmのペレット状のものと粒径1mm未満のパウダー状のものとの混合物であり、パウダー状のものは、熱分解ガスクロマトグラフィーにより測定した結果、スチレン系単独重合体で、その収量は232gであつた。グラフト化前駆体について、スチレン系重合体の活性酸素量は0.11重量%、キシレン不溶分は2重量%、スチレン系重合体の含有量は全収量から算出して28重量%であつた。

次いで、参考例1に準じてグラフト化反応を行なつたところ、グラフト効率は19重量%であつた。

実施例6～9

実施例1において、低密度エチレン重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表1のように変化させ、グラフト化前駆体を製造した。

さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例1に準じてグラフト化反応を行ない、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表1に示した。

表 1

実 施 例 番 号		6	7	8	9
グラフト化前駆体配合 (重量部)	低密度エチレン重合体	70	70	70	25
	スチレン	30	30	30	75
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	0.9	0.38
	ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート	0.15	1.5	0.15	1.5
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	28	29	29	63
	キシレン不溶分	0	3	3	0
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.03	0.32	0.03	0.13
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	43	73	47	30
	キシレン不溶分	3.7	23	2.9	12

比較例 6～9

実施例 1 において、低密度エチレン重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、 ι -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表 2 のように変化させ、グラフト化前駆体を製造した。

さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行ない、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表 2 に示した。

表 2

比較例番号		6	7	8	9
グラフト化前駆体配合 (重量部)	低密度エチレン重合体	70	70	70	10
	スチレン	30	30	30	90
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	2.4	0.45
	ι -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート	0.02	4.5	0.15	1.8
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29	30	29	68
	キシレン不溶分	0	65	53	2
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.005	0.95	0.03	0.03
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	2	70
	キシレン不溶分	0	5

比較例 10

実施例 1 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからジクミルペルオキシネオデカノエート（商品名「パークミルND」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度 36.6℃）に変え、それに伴い含浸温度を 35℃、含浸時間を 2 時間にし、さらに重合温度を 60℃とした以外は、実施例 1 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体は、表面が透明樹脂で覆われ、さらにスチレン系単独重合体であるパウダー状のものが、仕込みスチレン量の 63 重量%にも達した。

このグラフト化前駆体を用い、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なったところ、グラフト効率は 9 重量%であった。

このグラフト化反応したものを、参考例 1 に準じて、酢酸エチルによりグラフト化していないスチレン重合体を抽出した結果、全量に対して 6.6 重量%であった。

また、キシレンによる抽出では、キシレン不溶分が 19.3 重量%であった。（グラフト効率とは、全重合ポリスチレンに対するグラフト化ポリスチレンの割合を表わす。）

比較例 11

実施例 10 において、*t*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを使用しないこと以外は、実施例 10 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体について、実施例 10 と同様にスチレン重合体含有量、活性酸素量、キシレン不溶分を測定したところ、スチレン重合体含有量 28.5 重量%、活性酸素量 0 重量%、キシレン不溶分 0 重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を用い、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行ない、グラフト効

実施例 10

実施例 1 で用いた低密度エチレン重合体をエポキシ基含有エチレン共重合体（エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、メタクリル酸グリシジル含有量 15 重量%、ペレット状）に変え、オートクレーブを 60～65℃に昇温しての攪拌を 1 時間から、2 時間に変えた以外は実施例 1 に準じて重合を行いグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてフィルム化し、スチレン系重合体の含有量を算出したところ 28.7 重量%であった。

また、このグラフト化前駆体から、実施例 1 に準じてスチレン系重合体を抽出して得、その活性酸素量を測定した結果、0.13 重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてキシレンにより抽出したところ、キシレン不溶分は存在しなかった。

参考例 5

実施例 10 において得たグラフト化前駆体を、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なった。

率を求めたところ、グラフト効率は 0 重量%であり、全くグラフト化能力はなかった。

比較例 12

実施例 10 において、*t*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートをジクミルペルオキシドに変えた以外は、実施例 10 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このとき、スチレン重合体含有量 28.5 重量%、活性酸素量 0.02 重量%、キシレン不溶分 0 重量%であった。

この活性酸素量 0.02 重量%ということは、酢酸エチルにより抽出されたジクミルペルオキシドが、再沈殿溶媒であるメタノール/酢酸エチル系溶媒に溶解したことから、重合中にエポキシ基含有エチレン共重合体中に分配したためと思われる。

このグラフト化前駆体を参考例 1 に準じて処理した結果、エポキシ基含有エチレン共重合体とスチレン重合体とのグラフト効率は 1.4 重量%であり、ジクミルペルオキシドによるグラフト化反応はほとんど起こらなかった。また、キシレン不

溶分は 35.6 重量%であつた。

実施例 11

実施例 10 において、スチレン 300 g をメタクリル酸メチル 300 g に変えた以外は、実施例 10 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量より、メタクリル酸メチル重合体の含有量を測定した結果、27.9 重量%であつた。また、活性酸素量 0.12 重量%、キシレン不溶分 0.3 重量%であつた。

参考例 6

参考例 1 に準じて、実施例 11 で得たグラフト化前駆体のグラフト化を行なつた。その結果、メタクリル酸メチル重合体のグラフト効率は 65.3 重量%であつた。

比較例 13

内容積 5 l のステンレス製オートクレーブに、純水 2500 g を入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール 2.5 g を溶解させた。この中に、スチレン 1000 g、ベンゾイルペルオキシド 5 g 及び t-ブチルペルオキシメタクリロイル

キシエチルカーボネート 20 g の混合物を加え、80~85℃で7時間で重合を完結させ、ペルオキシ基含有スチレン共重合体組成物を得た。

この重合体組成物 5 g をベンゼンに溶解させ、次いでメタノール中に投入することにより、共重合していないペルオキシドを取り除き、ペルオキシ基含有スチレン共重合体を得た。この共重合体の活性酸素量は 0.13 重量%であり、実施例 10 で得たものとほぼ同一のスチレン重合体が生成した。

次いで、実施例 10 で使用したエポキシ基含有エチレン共重合体 70 重量部と、上記ペルオキシ基含有スチレン共重合体 30 重量部とを混合し、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なつた。その結果、スチレン共重合体のグラフト効率 0 重量%、キシレン不溶分 27.2 重量%、不溶分はスチレン共重合体の自己架橋物であつた。つまり、この場合はグラフト化反応は全く起こらず、スチレン共重合体の分子間架橋のみが起こつた。

実施例 12

を行なつた。その結果、グラフト効率は 65.2 重量%であつた。

実施例 13

実施例 10 において、ビニル単量体としてスチレン 225 g、アクリロニトリル 75 g を用いる以外は、実施例 10 に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体の収率より、スチレン-アクリロニトリル共重合体の含有量は 27.8 重量%であつた。また、実施例 10 に準じて測定したスチレン-アクリロニトリル共重合体の活性酸素量は 0.13 重量%、キシレン不溶分は 1 重量%であつた。

参考例 8

参考例 1 において、グラフト化前駆体として実施例 13 で得たものを使用した以外は、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なつた。その結果、グラフト効率は 72.5 重量%であつた。

実施例 14

実施例 10 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからラウロイルペルオキシ

実施例 10 において、スチレン 300 g を酢酸ビニル 300 g、t-ブチルペルオキシメタクリロイルキシエチルカーボネート 6 g を t-ブチルペルオキシアリルカーボネート 6 g に変えた以外は実施例 10 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量より、酢酸ビニル重合体の含有量を測定した結果、28.1 重量%であつた。また、このグラフト化前駆体から、メタノールにより室温下7日間で酢酸ビニル重合体を抽出し、さらに石油エーテル中に投入し、酢酸ビニル重合体粉末を得た。この酢酸ビニル重合体の活性酸素量は 0.15 重量%、また、このグラフト化前駆体のキシレン不溶分は 1.3 重量%であつた。

参考例 7

参考例 1 において、グラフト化前駆体として実施例 12 で得たものを用い、グラフト効率を算出する際の抽出溶媒を酢酸エチルからメタノールに変えた以外は、参考例 1 に準じてグラフト化反応

ド(商品名「パーロイルL」、日本油脂(株)製、10時間半減期温度62℃)に変え、それに伴い重合温度を70~75℃、重合時間を9時間とした以外は、実施例10に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体について、その組成はスチレン系重合体28重量%、スチレン系重合体の活性酸素量0.12重量%、キシレン不溶分0.2重量%であった。

比較例14

実施例10において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドから α -ブチルペルオキシベンゾエート(商品名「パーブチルZ」、日本油脂(株)製、10時間半減期温度104℃)に変え、それに伴い重合温度を120℃、重合時間を6時間とした以外は、実施例10に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体はキシレン不溶分95重量%であり、これは重合中に α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートが分解し、分子間架橋が起こったものと考えられる。

実施例15

実施例10において、エポキシ基含有エチレン共重合体をエチレン82重量%、メタクリル酸グリシジル12重量%、酢酸ビニル6重量%からなるものに変えた以外は、実施例10に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体の収率より、スチレン重合体の含有量は28.7重量%、また、実施例10に準じて測定したスチレン重合体の活性酸素量は0.13重量%であった。

実施例16~19

実施例10において、エポキシ基含有エチレン共重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、 α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表3のように変化させ、グラフト化前駆体を製造した。さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例1に準じてグラフト化反応を行ない、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表3に示す。

表 3

実施例番号	16	17	18	19
エポキシ基含有エチレン共重合体(重量部)	70	70	70	25
スチレン(重量部)	30	30	30	75
ベンゾイルペルオキシド(重量部)	0.15	0.15	0.9	0.38
M E C(重量部)	0.15	1.5	0.15	1.5
グラフト化前駆体	28	28.5	28.5	62.3
スチレン不溶分(重量%)	0.1	0.2	0.1	0
P S 活性酸素量(重量%)	0.03	0.29	0.03	0.13
グラフト効率(重量%)	41.5	85.3	40.3	38.7
キシレン不溶分(重量%)	5.1	25.3	3.8	16.5

MEC: α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート
PS: スチレン重合体

比較例15~18

実施例10において、エポキシ基含有エチレン共重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、 α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表4のように変化させ、グラフト化前駆体を得た。さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例1に準じてグラフト化反応を行ない、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表4に示した。

表 4

比較例番号	15	16	17	18
エポキシ基含有エチレン共重合体 (重量%)	70	70	70	10
スチレン (重量%)	30	30	30	90
ベンゾイルペルオキシド (重量%)	0.15	0.15	2.4	0.45
M E C (重量%)	0.02	4.5	0.15	1.8
グラフト化前駆体	28.3	28.5	28.1	67.9
キシレン不溶分 (重量%)	0.1	74.5	61.0	0
P S 活性酸素量 (重量%)	0.005	0.91	0.03	0.03
グラフト効率 (重量%)	3.2	測定不能	測定不能	67.2
キシレン不溶分 (重量%)	1.3	測定不能	測定不能	14.2

MEC: α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート
PS: スチレン重合体

実施例 20

実施例 1 で用いた低密度エチレン重合体をエチレン-アクリル酸エチル共重合体 (商品名「日石レクスロン EEA A-4200」、日本石油化学株式会社製、アクリル酸エチル含有量 20 重量%、ペレット状) に変え、オートクレーブを 60~65℃ に昇温しての撹拌を 1 時間から、2 時間に変えた以外は実施例 1 に準じて重合を行いグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてフィルム化し、スチレン系重合体の含有量を算出したところ 29.5 重量%であった。

また、このグラフト化前駆体から、実施例 1 に準じてスチレン系重合体を抽出して得、その活性酸素量を測定した結果、0.13 重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてキシレンにより抽出したところ、キシレン不溶分は存在しなかった。

参考例 9

実施例 20 において得たグラフト化前駆体を、

比較例 19

実施例 10 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからクミルペルオキシネオデカノエート (商品名「パークミル ND」、日本油脂 (株) 製、10 時間半減期温度 36.6℃) に変え、それに伴い含浸温度を 35℃、含浸時間を 2 時間にし、さらに重合温度を 60℃ とした以外は、実施例 10 に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体は、表面が透明樹脂で覆われ、さらに、スチレン単独重合体であるパウダー状 (含浸重合したグラフト化前駆体はペレット状) のものが、仕込みスチレン量の 63 重量%にも達した。

このグラフト化前駆体を用い、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なったところ、グラフト効率は 9.4 重量%であった。

参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なった。

得られたグラフト化物について、ソックスレー抽出器でスチレン重合体を抽出した結果、グラフト化物に対して 5.9 重量%であった。

よって、スチレン系重合体全量に対するグラフト化スチレン系重合体の割合を示すグラフト効率は、80.3 重量%と算出された。

また、キシレンによる抽出ではキシレン不溶分が 22.3 重量%であった。

比較例 20

実施例 20 において、 α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネートを使用しないこと以外は、実施例 20 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体について、実施例 20 と同様にスチレン系重合体含有量、活性酸素量、キシレン不溶分を測定したところ、スチレン系重合体含有量 29.3 重量%、活性酸素量 0 重量%、キシレン不溶分 0 重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を用い、参考例

1に準じてグラフト化反応を行ない、グラフト効率を求めたところ、グラフト効率は0重量%であり、全くグラフト化能はなかった。

比較例 2 1

実施例 2 0において、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートをジクミルペルオキシドに変えた以外は、実施例 2 0に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このとき、スチレン系重合体含有量 29.3重量%、活性酸素量 0.03重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

この活性酸素量 0.03重量%ということは、酢酸エチルにより抽出されたジクミルペルオキシドが、再沈殿溶媒であるメタノール・酢酸エチル系溶媒に溶解したことと、重合中にエチレン・アクリル酸エチル共重合体中に分配したためと思われる。

このグラフト化前駆体を参考例 1 に準じて処理した結果、エチレン・アクリル酸エチル共重合体とスチレン系重合体とのグラフト効率は 0.8 重

に、スチレン 1000 g、ベンゾイルペルオキシド 5 g 及び ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート 20 g の混合物を加え、80~85℃で7時間で重合を完結させ、ペルオキシ基含有スチレン系重合体組成物を得た。

このペルオキシ基含有スチレン系重合体組成物 5 g をベンゼンに溶解させ、次いでメタノール中に投入することにより、共重合していないペルオキシドを取り除き、ペルオキシ基含有スチレン系重合体を得た。この重合体の活性酸素量は 0.13重量%であり、実施例 2 0 で得たものとほぼ同一のスチレン系重合体が生成した。

次いで、実施例 2 0 で使用したエチレン・アクリル酸エチル共重合体 70 重量部と、上記ペルオキシ基含有スチレン系重合体 30 重量部とを混合し、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なった。その結果、スチレン系重合体のグラフト効率 0 重量%、キシレン不溶分 31.5 重量%で、キシレン不溶分は、ほとんどがスチレン系重合体の自己架橋物であった。

量%であり、ジクミルペルオキシドによるグラフト化反応はほとんど起こらなかった。また、キシレン不溶分は 29.7 重量%であった。

実施例 2 1

実施例 2 0において、スチレン 300 g をメタクリル酸メチル 300 g に変えた以外は、実施例 2 0 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量から、メタクリル酸メチル系重合体の含有量を求めたところ、28.5 重量%であった。また、活性酸素量 0.11 重量%、キシレン不溶分 0.1 重量%であった。

参考例 1 0

参考例 1 に準じて、実施例 2 1 で得たグラフト化前駆体のグラフト化反応を行なった。その結果、メタクリル酸メチル系重合体のグラフト効率は 70.7 重量% であった。

比較例 2 2

内容積 5 l のステンレス製オートクレーブに、純水 2500 g を入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール 2.5 g を溶解させた。この中

つまり、この場合はグラフト化反応は全く起こらず、スチレン系重合体の分子間架橋反応のみが起こったことになる。

実施例 2 2

実施例 2 0において、スチレン 300 g を酢酸ビニル 300 g に、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート 6 g を ϵ -ブチルペルオキシアリルカーボネート 6 g に変えた以外は、実施例 2 0 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量から、酢酸ビニル重合体の含有量を求めたところ、28.4 重量%であった。また、このグラフト化前駆体から、メタノールにより室温下7日間で酢酸ビニル重合体を抽出し、さらに石油エーテル中に投入し、酢酸ビニル重合体粉末を得た。この酢酸ビニル重合体の活性酸素量は 0.15 重量%、またこのグラフト化前駆体のキシレン不溶分は、1.9 重量%であった。

参考例 1 1

参考例1において、グラフト化前駆体として実施例22で得たものを用い、グラフト効率を算出する際の抽出溶媒を酢酸エチルからメタノールに変えた以外は、参考例1に準じてグラフト化反応を行なった。その結果、グラフト効率は74.4重量%であった。

実施例23

実施例20において、ビニル単量体としてスチレン22.5g、アクリロニトリル7.5gを用いる以外は、実施例20に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体の収量から、スチレン-アクリロニトリル共重合体の含有量を求めたところ、29.1重量%であった。また、実施例20に準じて測定したスチレン-アクリロニトリル共重合体の活性酸素量は0.13重量%、キシレン不溶分は0.3重量%であった。

参考例12

参考例1において、グラフト化前駆体として実施例23で得たものを使用した以外は、参考例1に準じてグラフト化反応を行なった。その結果、

フト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体は、キシレン不溶分8.9重量%であり、これは、重合中に ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートが分解し、分子間架橋が起こったものと考えられる。

実施例25

実施例20において、エチレン-アクリル酸エチル共重合体を、エチレン9.5重量%、アクリル酸エチル5重量%からなる共重合体(商品名「日石レクスロンEEA A-3050」、日本石油化学株式会社製)に変えた以外は、実施例20に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体の収量から、スチレン重合体の含有量を求めたところ、28.5重量%であった。また、実施例20に準じて測定したスチレン重合体の活性酸素量は0.12重量%であった。

実施例26~29

実施例20において、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシ

グラフト効率は77.1重量%であった。

実施例24

実施例20において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからラウロイルペルオキシド(商品名「パーロイルL」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度62℃)に変え、それに伴い重合温度を70~75℃、重合時間を9時間とした以外は、実施例20に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体について、その組成はスチレン系重合体28.9重量%、スチレン系重合体の活性酸素量0.13重量%、キシレン不溶分0.1重量%であった。

比較例23

実施例20において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドから ϵ -ブチルペルオキシベンゾエート(商品名「パーブチルZ」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度104℃)に変え、それに伴い重合温度を120℃、重合時間を6時間とした以外は、実施例20に準じてグラ

ド、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表5のように変化させ、グラフト化前駆体を製造した。

さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例1に準じてグラフト化反応を行ない、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表5に示した。

表 5

実 施 例 番 号		26	27	28	29
グラフト化前駆体配合 (重量部)	エチレン-アクリル酸 エチル共重合体	70	70	70	25
	スチレン	30	30	30	75
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	0.9	0.38
	ヒ-ブチルペルオキシメタクリ ロイロキシエチルカーボネート	0.15	1.5	0.15	1.5
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29.3	29.1	29.1	69.5
	キシレン不溶分	0.2	0.5	0.3	0.1
	スチレン系重合体の活性酸含量	0.03	0.31	0.02	0.12
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	43.4	82.3	43.5	49.7
	キシレン不溶分	8.9	28.7	9.4	19.2

比較例24～27

実施例20において、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、ヒ-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表6のように変化させ、グラフト化前駆体を製造した。

さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例1に準じてグラフト化反応を行ない、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表6に示した。

表 6

比 較 例 番 号		24	25	26	27
グラフト化前駆体配合 (重量部)	エチレン・アクリル酸 エチル共重合体	70	70	70	10
	スチレン	30	30	30	90
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	2.4	0.45
	ヒブチルペルオキシメタクリ ロイロキシエチルカーボネート	0.02	4.5	0.15	1.8
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29.5	28.3	29.0	70.3
	キシレン不溶分	0.3	56.7	53.4	0
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.006	0.87	0.03	0.11
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	5.4	測定不可能	測定不可能	57.1
	キシレン不溶分	3.6	測定不可能	測定不可能	11.3

比較例 28

実施例 20 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからクミルペルオキシネオデカノエート（商品名「パークミルND」、日本油脂株式会社製、10時間半減期温度 36.6℃）に変え、それに伴い含浸温度を 35℃、含浸時間を 2 時間にし、さらに重合温度を 60℃とした以外は、実施例 20 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体は、表面が透明樹脂で覆われ、さらにスチレン系単独重合体であるパウダー状（含浸重合したグラフト化前駆体はペレット状である）のものが、仕込みスチレン量の 5.4 重量%にも達した。

このグラフト化前駆体を用い、参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なったところ、グラフト効率は 10.7 重量%であった。

実施例 30

実施例 1 で用いた低密度エチレン重合体をエチレン・酢酸ビニル共重合体（商品名「日石レクスロン エバ V-270」、日本石油化学（株）製、酢酸ビニル含有量 15 重量%、ペレット状）に変え、オートクレーブを 60～65℃に昇温しての攪拌を 1 時間から、2 時間に變えた以外は実施例 1 に準じて重合を行いグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてフィルム化し、スチレン系重合体の含有量を算出したところ 29.6 重量%であった。

また、このグラフト化前駆体から、実施例 1 に準じてスチレン系重合体を抽出して得、その活性酸素量を測定した結果、0.12 重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてキシレンにより抽出したところ、キシレン不溶分は存在しなかった。

参考例 13

実施例 30 において得たグラフト化前駆体を、

参考例1に準じてグラフト化反応を行なった。

このグラフト化反応したものを、参考例1に準じて、酢酸エチルによりグラフト化していないスチレン重合体を抽出した結果、全量に対して5.7重量%であった。

よってスチレン重合体のグラフト効率は81重量%と算出された。また、キシレンによる抽出では、キシレン不溶分が23.7重量%であった。

比較例29

実施例30において、ヒープチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを使用しないこと以外は、実施例30に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体について、実施例30と同様にスチレン重合体含有量、活性酸素量、キシレン不溶分を測定したところ、スチレン重合体含有量29.5重量%、活性酸素量0重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を用い、参考例1に準じてグラフト化反応を行い、グラフト効率

を求めたところ、グラフト効率は0.3重量%であり、ほとんどグラフト化能力はなかった。

比較例30

実施例30において、ヒープチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートをジクミルベルオキシドに変えた以外は、実施例30に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このとき、スチレン重合体含有量は29.6重量%、活性酸素量0.03重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

この活性酸素量0.03重量%ということは、酢酸エチルにより抽出されたジクミルベルオキシドが、再沈殿溶媒であるメタノール/酢酸エチル系溶媒に溶解したことと、重合中にエチレン-酢酸ビニル共重合体中に分配したためと思われる。

このグラフト化前駆体を参考例1に準じて処理した結果、エチレン-酢酸ビニル共重合体とスチレン重合体とのグラフト効率は1.2重量%であり、ジクミルベルオキシドによるグラフト化反応はほとんど起こらなかった。また、キシレン不溶

分は32.4重量%であった。

実施例31

実施例30において、スチレン300gをメタクリル酸メチル300gに変えた以外は、実施例30に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量より、メタクリル酸メチル重合体の含有量を測定した結果、29.1重量%であった。また、活性酸素量0.12重量%、キシレン不溶分0.3重量%であった。

参考例14

参考例13に準じて、実施例31で得たグラフト化前駆体のグラフト化を行った。その結果、メタクリル酸メチル重合体のグラフト効率は72.1重量%であった。

比較例31

内容積51のステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に、スチレン1000g、ベンゾイルベルオキシド5g及びヒープチルベルオキシメタクリロイ

ロキシエチルカーボネート20gの混合物を加え、80~85℃、7時間で重合を完結させ、ベルオキシ基含有スチレン共重合体を得た。

この重合体組成物5gをベンゼンに溶解させ、次いでメタノール中に投入することにより、共重合していないベルオキシドを取り除き、ベルオキシ基含有スチレン共重合体を得た。この共重合体の活性酸素量は0.12重量%であり、実施例30で得たものとほぼ同一のスチレン重合体が生成した。

次いで、実施例30で使用したエチレン-酢酸ビニル共重合体70重量部と、上記ベルオキシ基含有スチレン共重合体30重量部とを混合し、参考例13に準じてグラフト化反応を行った。その結果、スチレン共重合体のグラフト効率0.2重量%、キシレン不溶分34.1重量%、不溶分はほとんどがスチレン共重合体の自己架橋物であった。

つまり、この場合はグラフト化反応は全く起こらず、スチレン共重合体の分子間架橋のみが起こ

った。

実施例 3 2

実施例 3 0 において、スチレン 3 0 0 g を酢酸ビニル 3 0 0 g、 α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート 6 g を α -ブチルペルオキシアリルカーボネート 6 g に変えた以外は実施例 3 0 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量より、酢酸ビニル重合体の含有量を測定した結果、28.8 重量%であった。また、このグラフト化前駆体から、メタノールにより室温下 7 日間で酢酸ビニル重合体を抽出し、さらに石油エーテル中に投入し、酢酸ビニル重合体粉末を得た。この酢酸ビニル重合体の活性酸素量は 0.14 重量%、また、このグラフト化前駆体のキシレン不溶分は 1.8 重量%であった。

参考例 1 5

参考例 1 3 において、グラフト化前駆体として実施例 3 2 で得たものを用い、グラフト効率を算

出する際の抽出溶媒を酢酸エチルからメタノールに変えた以外は、参考例 1 3 に準じてグラフト化反応を行った。その結果、グラフト効率は 82.3 重量%であった。

実施例 3 3

実施例 3 0 において、ビニル単量体としてスチレン 2 2 5 g、アクリロニトリル 7 5 g を用いる以外は、実施例 3 0 に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体の収率より、スチレン-アクリロニトリル共重合体の含有量は 29.4 重量%であった。また、実施例 3 0 に準じて測定したスチレン-アクリロニトリル共重合体の活性酸素量は 0.12 重量%、キシレン不溶分は 0.1 重量%であった。

参考例 1 6

参考例 1 3 において、グラフト化前駆体として実施例 3 3 で得たものを使用した以外は、参考例 1 3 に準じてグラフト化反応を行った。その結果、グラフト効率は 78.6 重量%であった。

実施例 3 4

実施例 3 0 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからラウロイルペルオキシド（商品名「パーロイル L」、日本油脂（株）製、10 時間半減期温度 62℃）に変え、それに伴い重合温度を 70~75℃、重合時間を 9 時間とした以外は、実施例 3 0 に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体について、その組成はスチレン重合体 29.1 重量%、スチレン重合体の活性酸素量 0.13 重量%、キシレン不溶分 0.3 重量%であった。

比較例 3 2

実施例 3 0 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドから α -ブチルペルオキシベンゾエート（商品名「パーブチル Z」、日本油脂（株）製、10 時間半減期温度 104℃）に変え、それに伴い重合温度を 120℃、重合時間を 6 時間とした以外は、実施例 3 0 に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体はキシレン不溶分 92 重量%であり、これは重合中に α -

α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートが分解し、分子間架橋が起こったものと考えられる。

実施例 3 5

実施例 3 0 において、エチレン-酢酸ビニル共重合体をエチレン 72 重量%、酢酸ビニル 28 重量%からなる共重合体（商品名「エバフレックス 260」、三井ポリケミカル（株）製）に変えた以外は、実施例 3 0 に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体の収率より、スチレン重合体の含有量は 29.7 重量%、また、実施例 3 0 に準じて測定したスチレン重合体の活性酸素量は 0.13 重量%であった。

実施例 3 6~3 9

実施例 3 0 において、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、 α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表 7 のように変化させ、グラフト化前駆体を製造した。さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例 1 3 に準じてグラフト

ト化反応を行い、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表7に示した。

表 7

実 施 例 番 号		36	37	38	39
グラフト化前駆体配合 (重量部)	エチレン-酢酸ビニル 共 重 合 体	70	70	70	25
	スチレン	30	30	30	75
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	0.9	0.38
	γ-ブチルペルオキシメタクリ ロイロキシエチルカーボネート	0.15	1.5	0.15	1.5
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29.8	29.4	29.6	67.8
	キシレン不溶分	0.3	0.7	0.1	0.4
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.03	0.30	0.02	0.11
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	45.7	83.9	45.1	51.5
	キシレン不溶分	10.3	30.1	13.2	21.1

比較例 33 ~ 36

実施例 30 において、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、 γ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表 8 のように変化させ、グラフト化前駆体を得た。さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例 13 に準じてグラフト化反応を行い、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表 8 に示した。

表 8

比較例番号		33	34	35	36
グラフト化前駆体配合 (重量部)	エチレン-酢酸ビニル共重合体	70	70	70	10
	スチレン	30	30	30	90
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	2.4	0.45
	γ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート	0.02	4.5	0.15	1.8
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29.7	29.1	29.6	71.5
	キシレン不溶分	0.2	51.3	60.6	0.3
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.005	0.89	0.03	0.10
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	4.8	測定不可能	測定不可能	53.8
	キシレン不溶分	4.3	測定不可能	測定不可能	14.9

比較例 37

実施例 30 において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからジミルペルオキシネオデカノエート（商品名「パークミルND」、日本油脂（株）製、10時間半減期温度36.6℃）に変え、それに伴い含浸温度を35℃、含浸時間を2時間にし、さらに重合温度を60℃とした以外は、実施例 30 に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体は、表面が透明樹脂で覆われ、さらに、スチレン単独重合体であるパウダー状（含浸重合したグラフト化前駆体はペレット状）のものが、仕込みスチレン量の57重量%にも達した。

このグラフト化前駆体を用い、参考例 13 に準じてグラフト化反応を行ったところ、グラフト効率は13.8重量%であった。

参考例 1 に準じてグラフト化反応を行なった。

このグラフト化反応したものについて、ソックスレー抽出器で、酢酸エチルによりグラフト化していないスチレン重合体を抽出した結果、全量に対して5.1重量%であった。よって、スチレン重合体のグラフト効率は83重量%と算出された。また、キシレンによる抽出では、キシレン不溶分が17.2重量%であった。

比較例 38

実施例 40 において、ヒープチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを使用しないこと以外は、実施例 40 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体について、実施例 40 と同様にスチレン重合体含有量、活性酸素量、キシレン不溶分を測定したところ、スチレン重合体含有量29.0重量%、活性酸素量0重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を用い、参考例 17 に準じてグラフト化反応を行い、グラフト効

実施例 40

実施例 1 で用いた低密度エチレン重合体をエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム（商品名「三井エラストマー K-9720」、三井石油化学工業（株）製、ムーニー粘度（ML 1+4, 100℃）40、ヨウ素化22、ペレット状）に変え、オートクレーブを60~65℃に昇温しての攪拌を1時間から、2時間に变えた以外は実施例 1 に準じて重合を行いグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてフィルム化し、スチレン系重合体の含有量を算出したところ29.2重量%であった。

また、このグラフト化前駆体から、実施例 1 に準じてスチレン系重合体を抽出して得、その活性酸素量を測定した結果、0.13重量%であった。

さらに、このグラフト化前駆体を実施例 1 に準じてキシレンにより抽出したところ、キシレン不溶分は存在しなかった。

参考例 17

実施例 40 において得たグラフト化前駆体を、

率を求めたところ、グラフト効率は0.1重量%であり、ほとんどグラフト化能はなかった。

比較例 39

実施例 40 において、ヒープチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートをジクミルペルオキシドに変えた以外は、実施例 40 に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このとき、スチレン重合体含有量は29.4重量%、活性酸素量0.04重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

この活性酸素量0.04重量%ということは、酢酸エチルにより抽出されたジクミルペルオキシドが、再沈殿溶媒であるメタノール/酢酸エチル系溶媒に溶解したことと、重合中にエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム中に分配したためと思われる。

このグラフト化前駆体を参考例 17 に準じて処理した結果、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムとスチレン重合体とのグラフト効率は1.6重量%であり、ジクミルペルオキシドによるグ

ラフト化反応はほとんど起こらなかった。また、キシレン不溶分は41.5重量%であった。

実施例41

実施例40において、スチレン300gをメタクリル酸メチル300gに変えた以外は、実施例40に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量より、メタクリル酸メチル重合体の含有量を測定した結果、28.7重量%であった。また、活性酸素量0.12重量%、キシレン不溶分0.4重量%であった。

参考例18

参考例17に準じて、実施例41で得たグラフト化前駆体のグラフト化を行った。

その結果、メタクリル酸メチルのグラフト効率68.5重量%であった。

比較例40

内容積5ℓのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に、スチレン1000g、ベンゾイルペルオキ

シド5g及び α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート20gの混合物を加え、80~85℃、7時間で重合を完結させ、ペルオキシ基含有スチレン共重合体を得た。

この重合体組成物5gをベンゼンに溶解させ、次いでメタノール中に投入することにより、共重合していないペルオキシシドを取り除き、ペルオキシ基含有スチレン共重合体を得た。この共重合体の活性酸素量は0.12重量%であり、実施例40で得たものとほぼ同一のスチレン重合体が生成した。

次いで、実施例40で使用したエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム70重量部と、上記ペルオキシ基含有スチレン共重合体30重量部とを混合し、参考例17に準じてグラフト化反応を行った。

その結果、スチレン共重合体のグラフト効率0.3重量%、キシレン不溶分30.5重量%、不溶分はほとんどスチレン共重合体の自己架橋物であった。つまり、この場合はグラフト化反応は全

く起こらず、スチレン共重合体の分子間架橋のみが起こった。

実施例42

実施例40において、スチレン300gを酢酸ビニル300g、 α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート6gを α -ブチルペルオキシアリルカーボネート6gに変えた以外は実施例40に準じてグラフト化前駆体を製造した。

このグラフト化前駆体の収量より、酢酸ビニル重合体の含有量を測定した結果、29.1重量%であった。また、このグラフト化前駆体から、メタノールにより室温下7日間で酢酸ビニル重合体を抽出し、さらに石油エーテル中に投入し、酢酸ビニル重合体粉末を得た。この酢酸ビニル重合体の活性酸素量は0.13重量%、また、このグラフト化前駆体のキシレン不溶分は1.6重量%であった。

参考例19

参考例17において、グラフト化前駆体として

実施例42で得たものを用い、グラフト効率を算出する際の抽出溶媒を酢酸エチルからメタノールに変えた以外は、参考例17に準じてグラフト化反応を行った。その結果、グラフト効率は84.9重量%であった。

実施例43

実施例40において、ビニル単量体としてスチレン225g、アクリロニトリル75gを用いる以外は、実施例40に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体の収率より、スチレン-アクリロニトリル共重合体の含有量は29.5重量%であった。また、実施例40に準じて測定したスチレン-アクリロニトリル共重合体の活性酸素量は0.13重量%、キシレン不溶分は0.2重量%であった。

参考例20

参考例17において、グラフト化前駆体として実施例43で得たものを使用した以外は、参考例17に準じてグラフト化反応を行った。その結果

、グラフト効率は77.3重量%であった。

実施例44

実施例40において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからラウロイルペルオキシド（商品名「パーロイルL」、日本油脂（株）製、10時間半減期温度62℃）に変え、それに伴い重合温度を70～75℃、重合時間を9時間とした以外は、実施例40に準じてグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体について、その組成はスチレン重合体28.9重量%、スチレン重合体の活性酸素量0.13重量%、キシレン不溶分0重量%であった。

比較例41

実施例40において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからt-ブチルペルオキシベンゾエート（商品名「パーブチルZ」、日本油脂（株）製、10時間半減期温度104℃）に変え、それに伴い重合温度を120℃、重合時間を6時間とした以外は、実施例40に準じてグラフト化前駆体を得た。

せ、グラフト化前駆体を製造した。

さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例17に準じて、グラフト化反応を行い、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表9に示した

このグラフト化前駆体はキシレン不溶分95重量%であり、これは重合中にt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートが分解し、分子間架橋が起こったものと考えられる。

実施例45

実施例40において、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムをエチレン-プロピレン共重合ゴム（商品名「三井EPT#0045」、三井石油化学工業（株）製、ムーニー粘度（ML 1-4 100℃）40）に変えた以外は、実施例40に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体の収率より、スチレン重合体の含有量は28.9重量%、また、実施例40に準じて測定したスチレン重合体の活性酸素量は0.13重量%であった。

実施例46～49

実施例40において、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの量を表9のように変化さ

表 9

実 施 例 番 号		46	47	48	49
グラフト化前駆体配合 (重量部)	エチレン・プロピレン ジエン共重合ゴム	70	70	70	25
	スチレン	30	30	30	75
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	0.9	0.38
	ｵｰﾌﾟﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼﾒﾀｸﾘ ﾛｲﾛｷｼｴﾁﾙｶｰﾎﾞﾈｰﾄ	0.15	1.5	0.15	1.5
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29.5	29.1	29.3	68.7
	キシレン不溶分	0.4	0.7	0.9	0.8
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.03	0.33	0.02	0.13
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	41.6	87.1	44.7	55.9
	キシレン不溶分	8.9	26.7	12.5	23.4

比較例 42～45

実施例 40 において、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム、スチレン、ベンゾイルペルオキシド、ｵｰﾌﾟﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼﾒﾀｸﾘﾛｲﾛｷｼｴﾁﾙｶｰﾎﾞﾈｰﾄの量を表 10 のように変化させ、グラフト化前駆体を得た。さらに、それぞれのグラフト化前駆体を用い、参考例 17 に準じてグラフト化反応を行い、得られたグラフト化物のグラフト効率、キシレン不溶分を測定した。結果は表 10 に示した。

表 10

比較例番号		42	43	44	45
グラフト化前駆体配合 (重量部)	エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム	70	70	70	10
	スチレン	30	30	30	90
	ベンゾイルペルオキシド	0.15	0.15	2.4	0.45
	ヒ-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート	0.02	4.5	0.15	1.8
グラフト化前駆体分析結果 (重量%)	スチレン系重合体含有量	29.1	29.3	28.7	72.3
	キシレン不溶分	0.4	60.4	49.2	0
	スチレン系重合体の活性酸素量	0.005	0.89	0.03	0.13
グラフト化物分析結果 (重量%)	グラフト効率	7.3	測定不可能	測定不可能	68.6
	キシレン不溶分	5.5	測定不可能	測定不可能	13.8

比較例46

実施例40において、ラジカル重合開始剤をベンゾイルペルオキシドからクミルペルオキシネオデカノエート（商品名「パークミルND」、日本油脂（株）製、10時間半減期温度36.6℃）に変え、それに伴い含浸温度を35℃、含浸時間を2時間にし、さらに重合温度を60℃とした以外は、実施例40に準じてグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体は、表面が透明樹脂で覆われ、さらに、スチレン単独重合体であるパウダー状（含浸重合したグラフト化前駆体はペレット状）のものが、仕込みスチレン量の69重量%にも達した。

このグラフト化前駆体を用い、参考例17に準じてグラフト化反応を行ったところ、グラフト効率は16.1重量%であった。

特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 弁理士 浅野 豊司

第1頁の続き

⑨Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

#(C 08 F 255/02
220:26
212:08)
(C 08 F 255/02
220:26
218:08)
(C 08 F 255/02
220:26
220:44)
(C 08 F 255/02
220:26
220:12)